

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日  
2005年10月6日 (06.10.2005)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2005/093866 A1

(51)国際特許分類<sup>7</sup>: H01L 41/083, F02M  
51/00, 51/06, H01L 41/22, H02N 2/00

(21)国際出願番号: PCT/JP2005/005893

(22)国際出願日: 2005年3月29日 (29.03.2005)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:  
特願2004-094019 2004年3月29日 (29.03.2004) JP  
特願2004-137696 2004年5月6日 (06.05.2004) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 京セラ株式会社 (KYOCERA CORPORATION) [JP/JP]; 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 Kyoto (JP).

(72)発明者; よび

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 中村成信 (NAKAMURA, Shigenobu) [JP/JP]; 〒8994396 鹿児島県国分市山下町1番1号京セラ株式会社鹿児島国分工場内 Kagoshima (JP). 鶴丸尚文 (TSURUMARU, Takafumi) [JP/JP]; 〒8994396 鹿児島県国分市山下町1番1号京

セラ株式会社鹿児島国分工場内 Kagoshima (JP). 岡村健 (OKAMURA, Takeshi) [JP/JP]; 〒8994396 鹿児島県国分市山下町1番1号京セラ株式会社鹿児島国分工場内 Kagoshima (JP).

(74)代理人: 河宮治, 外 (KAWAMIYA, Osamu et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル青山特許事務所 Osaka (JP).

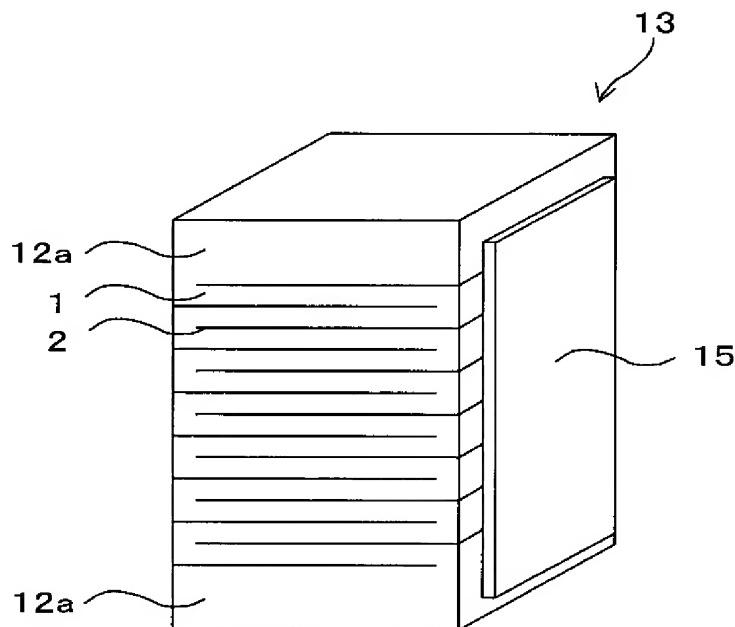
(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

[続葉有]

(54) Title: MULTILAYER PIEZOELECTRIC ELEMENT AND ITS MANUFACTURING METHOD

(54)発明の名称: 積層型圧電素子及びその製造方法



WO 2005/093866 A1

第2の内部電極に接続されている外部電極とを有し、各外部電極は、積層体の側面に接して形成された第1層と該第1層上に形成された第2層とを含む3層以上の層を有してなる積層型圧電素子により、耐久性に優れた積層型圧電素子を提供する。

(57) Abstract: A multilayer piezoelectric element excellent in durability comprises a multilayer body and external electrodes. The multilayer body has an active portion which is formed by alternating at least one piezoelectric body and internal electrodes including first and second internal electrodes and expands/contracts depending on the voltage applied between the first and second internal electrodes. The external electrodes are formed on two side surfaces of the multilayer body. One of the external electrodes is connected to the first internal electrode, and the other is connected to the second internal electrode. Each external electrode is composed of three or more layers including a first layer in contact with the side surface of the multilayer body and a second layer formed on the first layer.

(57) 要約: 少なくとも1つの圧電体と第1及び第2の内部電極からなる複数の内部電極とが交互に積層されてなる活性部を有し、第1の内部電極と第2の内部電極の間に印加される電圧に対応して活性部が伸縮する積層体と、積層体の2つの側面にそれぞれ形成され、その一方が第1の内部電極に接続され、他方が



IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

## 明 細 書

### 積層型圧電素子

#### 技術分野

[0001] 本発明は、積層型圧電素子(以下、単に「素子」ということもある)に関し、例えば、自動車エンジンの燃料噴射装置、インクジェット等の液体噴射装置、光学装置等の精密位置決め装置や振動防止装置等に搭載される駆動素子、ならびに燃焼圧センサ、ノックセンサ、加速度センサ、荷重センサ、超音波センサ、感圧センサ、ヨーレートセンサ等に搭載されるセンサ素子、ならびに圧電ジャイロ、圧電スイッチ、圧電トランジスタ、圧電ブレーカー等に搭載される回路素子に用いられる積層型圧電素子に関するものである。

#### 背景技術

[0002] 従来より、圧電体と内部電極を交互に積層した積層型圧電素子を用いた積層型圧電アクチュエータが知られている。積層型圧電アクチュエータには、同時焼成タイプと、1つの圧電体からなる圧電磁器と板状体の内部電極を交互に積層したスタッカタイプの2種類に分類されており、低電圧化、製造コスト低減の面から考慮すると、薄層化に対して有利であることと、耐久性に対して有利であることから、同時焼成タイプの積層型圧電アクチュエータが優位性を示しつつある。

[0003] 図7は、特許文献1に開示された従来の積層型圧電素子を示すもので、積層体20と互いに対向する一対の側面に形成された外部電極54とから構成されている。積層体20は、それを構成する圧電体51と内部電極52とが交互に積層されてなるが、内部電極52は圧電体51主面全体には形成されず、いわゆる部分電極構造となっている。この部分電極構造の内部電極52を一層おきに異なる積層体20の側面に露出するように左右互い違いに積層している。そして、積層体20の互いに対向する一対の側面には、1層おきに露出する内部電極52に導通するように外部電極54が形成される。

[0004] また、積層体20の積層方向における両端面には不活性層62が積層されている。この不活性層62は、保護層とも呼ばれ、この保護層は普通、電極51を含んでいない。

しかしながら、この構成では、内部電極層52を含む部分と不活性層62の間で焼成時に収縮の差が生じ、応力が発生したり、クラックが発生したりすることがある。これを防止するために、図8に示すように、不活性層62に活性層63と同様の電極61を積層し、焼成後に起こるクラックを防止することが特許文献3に開示されている。尚、外部電極に接続された内部電極層52を含む部分は、印加される電圧に対応して伸縮する部分であることから、活性層と呼ばれる。

- [0005] このような積層型圧電素子は以下のように製造される。まず、圧電体51の原料を含むセラミックグリーンシートに内部電極ペーストを所定の電極構造となるパターンで印刷し、この内部電極ペーストが塗布されたグリーンシートを複数積層して得られた積層成形体を作製し、これを焼成することによって積層体20を作製する。その後、積層体20の一対の側面に外部電極54を焼成によって形成して積層型圧電素子が得られる(例えば特許文献1参照)。
- [0006] なお、内部電極52としては、銀とパラジウムの合金が用いられ、さらに、圧電体51と内部電極52を同時焼成するために、内部電極52の金属組成は、銀70質量%、パラジウム30質量%にして用いていた(例えば、特許文献2参照)。
- [0007] このように、銀のみの金属組成からなる内部電極52ではなく、パラジウムを含む銀一パラジウム合金含有の金属組成からなる内部電極52を用いるのは、パラジウムを含まない銀のみの組成では、一対の対向する内部電極52間に電位差を与えた場合、その一対の内部電極52のうちの正極から負極へ電極中の銀が素子表面を伝わって移動するという、いわゆるシルバーマイグレーション現象が生じるからである。このシルバーマイグレーション現象は、高温、高湿の雰囲気中で、特に著しい。
- [0008] 従来の積層型圧電素子を圧電アクチュエータとして使用する場合には、外部電極54にさらにリード線を半田により固定し(不図示)、外部電極54間に所定の電位を印加することにより駆動させる。特に、近年においては、小型の積層型圧電素子は大きな圧力下において大きな変位量を確保する要求があるため、より高い電界を印加し、長時間連続駆動させることが行われている。

特許文献1:特開昭61-133715号公報

特許文献2:実開平1-130568号公報

特許文献3:特開平9-270540号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0009] しかしながら、積層型圧電素子では、上述したように、活性層が伸縮するのに対して、その周りに形成される外部電極や不活性層は伸縮するものではないことに起因して、以下のような問題が生じる。
- [0010] まず、駆動時には活性層の寸法変化が繰り返し起るため、高電界、高圧力下で長期間連續駆動させた場合、外部電極と圧電体間がはがれたり、外部電極自体に亀裂が生じたりすることで、外部電極と内部電極の接続部で接点不良を起こすことがある。これにより、一部の圧電体に電圧が供給されなくなり、長い間使用していると変位特性が変化したり、スパークして駆動が停止する原因になる。
- 近年においては、小型の積層型圧電素子で大きな変位量を得るために、より高い電界を印加し、長期間連續駆動させることが行われているため、このような問題が顕在化するようになってきている。
- [0011] また、特許文献3に示された不活性層では、活性層と不活性層間の収縮差は緩和されるものの、高い電圧を印加し、特に長時間連續駆動を行った場合、不活性層62を形成する電極61と圧電層(活性部)63の界面にクラックが発生し、耐久性に問題が残っていた。
- [0012] そこで、本発明は、上述の問題点に鑑みて成されたものであり、高電圧、高圧力下で圧電アクチュエータの変位量を大きくでき、かつ、長期間連續駆動させた場合でも変位量が変化することなく、耐久性に優れた積層型圧電素子を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0013] 以上の目的を達成するために、本発明に係る第1の積層型圧電素子は、少なくとも1つの圧電体と第1及び第2の内部電極からなる複数の内部電極とが交互に積層されてなる活性部を有し、前記第1の内部電極と前記第2の内部電極の間に印加される電圧に対応して前記活性部が伸縮する積層体と、
- 前記積層体の2つの側面にそれぞれ形成され、その一方が前記前記第1の内部電

極に接続され、他方が前記第2の内部電極に接続されている外部電極とを有し、前記各外部電極は、前記積層体の側面に接して形成された第1層と該第1層上に形成された第2層とを含む3層以上の層を有してなることを特徴とする。

[0014] また、本発明に係る第1の積層型圧電素子は、少なくとも1つの圧電体と第1及び第2の内部電極からなる複数の内部電極とが交互に積層されてなる活性部と、該活性部の両端部に位置しそれぞれ圧電材料からなる不活性層とを有し、前記第1の内部電極と前記第2の内部電極の間に印加される電圧に対応して前記活性部が伸縮する積層体と、

前記積層体の2つの側面にそれぞれ形成され、その一方が前記前記第1の内部電極に接続され、他方が前記第2の内部電極に接続されている外部電極とを有し、前記積層体の不活性層は、分散された金属を含むことを特徴とする。

[0015] さらに、本発明に係る積層型圧電素子の製造方法は、圧電体グリーンシートと導電体層が交互に積層されてなるグリーン積層体の両端面に圧電材料層を形成することと、

前記圧電材料層の上に金属層を形成することと、

前記圧電材料層と前記金属層が形成された前記グリーン積層体を焼成した後に、前記金属層を除去することを含むことを特徴とする。

## 発明の効果

[0016] 以上のように構成された本発明に係る第1の積層型圧電素子は、前記各外部電極が前記積層体の側面に接して形成された第1層と該第1層上に形成された第2層とを含む3層以上の層を有しているので、その3層以上層の界面で亀裂が遮断(亀裂が上層又は下層まで広がるのが阻止されること)され、外部電極全体を貫通する亀裂の発生を阻止できる。

これにより、前記積層体の寸法変化に起因する外部電極の亀裂を防止でき、長期間連続駆動させた場合でも変位量が変化することなく、積層型圧電素子の耐久性を向上させることができる。

[0017] また、本発明に係る第1の積層型圧電素子は、前記積層体の不活性層が、分散された金属を含むので、不活性層と活性層の間に生じる焼成収縮時の応力を緩和(均

一化)できるため、高電圧、高圧力下で圧電アクチュエータの変位量を大きくでき、かつ、長期間連續駆動させた場合でも変位量が変化することがなく、高電圧及び長時間の連續使用における耐久性を向上させることができる。

[0018] さらに、本発明に係る積層型圧電素子の製造方法は、前記圧電材料層の上に金属層を形成した前記グリーン積層体を焼成した後に、前記金属層を除去するようにしているので、容易に前記不活性層に金属が分散された積層型圧電素子を製造することができる。

#### 図面の簡単な説明

[0019] [図1A]本発明に係る実施の形態1の積層型圧電素子の構成を示す斜視図、  
[図1B]実施の形態1の積層型圧電素子における圧電体層と内部電極層との積層状態を示す斜視展開図、  
[図2]実施の形態1の積層型圧電素子において、圧電体の側面に形成された外部電極の積層構造を示す拡大断面図、  
[図3A]本発明に係る実施の形態2の積層型圧電素子の構成を示す斜視図、  
[図3B]実施の形態2の積層型圧電素子の断面図、  
[図4A]実施の形態2の積層型圧電素子において、さらに導電性補助部材を形成した時の斜視図、  
[図4B]図4Aの断面図、  
[図5]実施の形態2の積層型圧電素子の製造過程において、焼成する前の積層体の断面図、  
[図6]本発明に係る噴射装置の断面図、  
[図7]従来例の積層型圧電素子の構成を示す斜視図、  
[図8]図7とは異なる従来例の積層型圧電素子の構成を示す断面図。

#### 符号の説明

[0020] 1 圧電体、2 内部電極、3 溝、4, 15 外部電極、6 リード線、7 導電性補助部材、8 電極層、10 積層型圧電体素子、10a 生の積層体、11 活性部、12 不活性層、14 金属、15a 外部電極第1層、15b 中間層、15c 外部電極最外層、31 収納容器、33 噴射孔、35 バルブ、43 圧電アクチュエータ。

## 発明を実施するための最良の形態

[0021] 以下、本発明に係る実施の形態の積層型圧電素子について以下に詳細に説明する。

### 実施の形態1.

図1A, Bは本発明に係る実施の形態1の積層型圧電素子の構成を示すもので、図1Aは斜視図、図1Bは圧電体層と内部電極層との積層状態を示す斜視展開図である。また、図2は、本発明の積層型圧電素子における圧電体の側面に形成された外部電極の積層構造を示す拡大断面図である。

[0022] 本実施の形態1の積層型圧電素子は、図1A, Bに示すように、圧電体1と内部電極2とを交互に積層してなる積層体13の一対の対向する側面にそれぞれ外部電極15が形成されている。外部電極15が形成される積層体13の側面には、内部電極2の端部が一層おきに露出されており、その端部が露出した内部電極2と外部電極15が接続される。

[0023] また、積層体13の積層方向の両端には、圧電体1で形成された不活性層12aが設けられている。ここで、本実施の形態1の積層型圧電素子を積層型圧電アクチュエータとして使用する場合には、外部電極15にリード線を半田により接続固定し、前記リード線を外部電圧供給部に接続すればよい。

[0024] 圧電体1間には内部電極2が配されているが、この内部電極2は、例えば、銀-パラジウム等の金属材料で形成される。積層型圧電素子では、内部電極2を通じて各圧電体1に所定の電圧を印加することにより、圧電体1に逆圧電効果による変位を起こさせる。

これに対して、不活性層12aは内部電極2が配されていない複数の圧電体1の層で構成され、電圧を印加しても変位を生じない。

[0025] ここで、特に本実施の形態1の積層型圧電素子では、図2に示すように、外部電極15が3層以上積層されて構成されていることを特徴としている。このように外部電極15を3層以上の層で構成したのは、積層型圧電素子の耐久性を向上させるためである。

[0026] 即ち、外部電極15が単層、または2層からなる積層型圧電素子を駆動させた場合

、外部電極15の表面を起点にした亀裂と外部電極15と圧電体1との界面を起点にして発生する亀裂とが接合し、外部電極15に断線が発生することがある。併せて、外部電極15が2層である場合、積層型圧電素子を駆動させて圧電体を連続して繰り返し寸法変化させた場合、上記2層間で剥離するという問題があった。特に、外部電極15と圧電体1との密着強度を上げるためにガラスを添加した外部電極層を圧電体1に接する外部電極層として設け、ガラスの少ない外部電極層をその外側に設けて2層構造を構成した場合に発生した。

[0027] そのため、駆動時に連続して繰り返し寸法変化する積層型圧電素子の外部電極15には、圧電体1との密着を確保しつつ、積層型圧電体素子の寸法変化と同時に伸び縮みできることが求められる。その要求を満たすために、本実施の形態1では、外部電極15を以下のような多層構造としている。すなわち、外部電極15は、外部電極層第1層15aと外部電極層最外層15cと、その中間の層を含む3層以上で構成している。

[0028] この外部電極15において、圧電体1と接する層である外部電極層第1層15aは、圧電体との接合強度が大きい層であり、圧電体1から最も離れて積層される最外層15cは、ヤング率が小さく抵抗率の小さい電極層である。そして、その中間に位置する層は、積層型圧電素子を駆動した時の寸法変化によって発生する応力を緩和する層であり、同時に圧電体と接する外部電極層第1層15aと最も外側に位置する外部電極層最外層15cともに密着力のある層である。

[0029] また、積層型圧電素子の連続駆動時の寸法変化によって圧電体1と外部電極15との間が剥離したり、外部電極層内ではがれたり、駆動時に外部電極15に発生する亀裂による断線を防止するためには、3層以上に積層した外部電極15の各層が連続につながっていることが好ましい。さらに、外部電極15の平滑性と量産性を考慮すると5層以下がより好ましい。

[0030] 尚、外部電極15を構成する導電材は、比抵抗が低く、かつアクチュエータの伸縮によって生じる応力を十分に吸収するという点から硬度が低い金属であることが望ましく、金、銀または銅が好ましい。より好ましくは銅または銀であることで、耐久性のある積層型圧電素子となる。さらに好ましくは銀であることで、より耐久性のある積層型

圧電素子となる。

- [0031] さらに本発明では、外部電極15のうち圧電体1に接した外部電極第1層15aの厚みが $10\mu m$ 以下であることが好ましい。ここで、外部電極第1層15aの厚みとは、積層型圧電素子の断面をSEM等の顕微鏡で観察したときに確認できる外部電極第1層の厚みの平均値である。 $10\mu m$ を越えると積層型圧電素子を駆動させた場合、圧電体に接した外部電極第1層は素子の寸法変化に伴い、特に素子が伸びた場合、引っ張り応力がかかり、亀裂が発生しやすくなる。そこで、 $10\mu m$ 以下にすることで、素子寸法変化が生じても亀裂の生じない耐久性のある外部電極とする事が出来る。好ましくは $5\mu m$ 以下、より好ましくは $3\mu m$ 以下にするとより耐久性を向上させることができる。また、最も好ましくは、外部電極第1層15aの厚みを $0.5\mu m$ 以上 $2\mu m$ 以下にすることでよりいつそう耐久性が向上する。
- [0032] 尚、第1層15a以外の各外部電極層の厚みは、第1層15aよりも厚いことが好ましく、このようにすると、外部電極15の最外層で発生する亀裂の伝搬を効果的に抑制できる。上記した亀裂の伝搬を抑制するためには、第1層15a以外の各層の厚みは $5\mu m$ 以上であることが好ましく、さらに、 $10\mu m$ 、望ましくは $15\mu m$ 以上に設定する。これにより、外部電極15全体としての耐久性が増大する。また、外部電極15の積層方向の全厚みは、 $15\mu m$ 以上であれば積層型圧電素子の連続駆動に耐えることができる。さらに、 $20\mu m$ 、望ましくは $30\mu m$ 以上であれば、亀裂が伝搬して断線するのを防ぐことができるとともに、外部電極15の抵抗値を小さくできるため、外部電極15の発熱を抑制することができる。
- [0033] 一方、全厚みが $100\mu m$ を超えると、外部電極15が圧電体1に追従できなくなるため、変位量が著しく低下してしまうため、全厚みは、 $30\sim100\mu m$ であることがより好ましい。

さらに本発明では、外部電極第1層15aが該外部電極第1層15aに被覆した外部電極第2層15bよりも金属酸化物を多く含有することが好ましい。これは、圧電体1と接する第1層15aの金属酸化物が第2層15bより少ないと、第1層15aの比抵抗が第2層15bより小さくなるため、積層型圧電素子を駆動した際、電流が比抵抗の小さい第1層15aの方に流れることで、第1層15aが過熱して、圧電体1と第1層15aの間が

剥離したり、積層型圧電素子の温度が上昇して熱暴走するからである。

- [0034] ここで金属酸化物として、周期律表の1～15族のいずれかの酸化物を用いることができ、特に、1000°C以下でガラスを形成することが出来る、Si、B、Bi、Pb、Zn、Al、Ca、Ba、Ti、Zr、希土類の酸化物であることが好ましい。さらに、Si、B、Bi、Pb、Znの酸化物であれば、さらに低温で非晶質を形成することができるので、より好ましい。これにより、積層型圧電素子に外部電極を構成する熱処理条件で、第1層15aが圧電体1と強固に密着する。特に、耐久性が高い積層型圧電素子とするには、外部電極第1層の金属酸化物量は30体積%以上が好ましく、50体積%以上であればより好ましく、70体積%以上であればさらに好ましい。
- [0035] さらに本発明では、外部電極15の最外層15cが含有する金属酸化物は、他のいずれの外部電極層よりも少ないことが好ましい。このことにより、最外層15cのヤング率を小さくできるため、積層型圧電素子を連続駆動させて、素子寸法変化に伴って外部電極が伸び縮みしても、外部電極に発生する亀裂を抑制しやすくなる。さらに、抵抗率が低い電極とすることが出来るので、素子を連続駆動しても過熱する事がないので、熱暴走する事がない。また、金属成分を多くすることで、はんだ付けや溶接が容易になったり、導電性樹脂で接合する場合でも接触抵抗を小さくすることができるとは言うまでもない。
- [0036] ここで、第1層15a以外の外部電極層がいずれも第1層15aの電極層よりも金属酸化物が少なければ、素子の加熱を抑制できるが、外部電極層の密着力を向上させて、層内で剥離する事がないようにするには、第1層15aから、外側の電極層に向けて順に金属酸化物が少なくなることがより好ましい。つまり、外部電極15の各層の金属酸化物の含有量が、第1層>第2層>第3層>…>最外層となるように、段階的に含有量を制御すれば、隣接する外部電極層同士の熱膨張係数を近づけることができ、各層間の密着強度を向上することができる。
- [0037] 尚、外部電極15の組成物の量は、EPMA (Electron Probe Micro Analysis) 法等の分析方法で特定できる。特に、耐久性を高い積層型圧電素子とするには、外部電極15のうち最外層15cの金属酸化物量は30体積%以下が好ましく、10体積%以下であればより好ましく、5体積%以下であればさらに好ましい。

さらに本発明では、金属酸化物が主にガラスであることが好ましい。このことにより、外部電極15中に金属間化合物が形成して電極が脆くなるのを抑止することができる。そして、外部電極15を構成する金属成分の粒界にガラス成分が拡散して外部電極15を強固に圧電体1に密着させることができる。

[0038] 次に、本発明の積層型圧電素子の製法を説明する。

本方法では、まず、 $PbZrO_3$ — $PbTiO_3$ 等からなるペロブスカイト型酸化物の圧電セラミックスの仮焼粉末と、アクリル系、ブチラール系等の有機高分子から成るバインダーと、DBP(フタル酸ジブチル)、DOP(フタル酸ジオキソチル)等の可塑剤とを混合してスラリーを作製する。そして、そのスラリーを周知のドクターブレード法やカレンダーロール法等のテープ成型法により圧電体1となるセラミックグリーンシートを作製する。

[0039] 次に、銀一パラジウム等の内部電極2を構成する金属粉末に、酸化銀等の金属酸化物、バインダー及び可塑剤等を添加混合して導電性ペーストを作製し、これを前記各グリーンシートの上面にスクリーン印刷等によって1~40 μmの厚みに印刷する。

[0040] そして、上面に導電性ペーストが印刷されたグリーンシートを複数積層し、この積層体を所定の温度で脱バインダーを行った後、900~1200°Cで焼成することによって積層体13が作製される。

[0041] このとき、実施の形態2において詳述するように、不活性層12aの部分のグリーンシート中に、銀一パラジウム等の内部電極2を構成する金属粉末を添加することにより、不活性層12aとその他の部分の焼結時の収縮挙動ならびに収縮率を一致させることができるので、緻密な積層体を形成することができる。

[0042] なお、積層体13は、上記製法によって作製されるものに限定されるものではなく、複数の圧電体1と複数の内部電極2とを交互に積層してなる積層体13を作製できれば、どのような製法によって形成されても良い。

その後、積層型圧電素子の側面に端部が露出する内部電極2と端部が露出しない内部電極2とを交互に形成する。

[0043] 次に、ガラス粉末に、バインダーを加えて銀ガラス導電性ペーストを作製し、これをシート状に成形し、乾燥した(溶媒を飛散させた)シートの生密度を6~9g/cm<sup>3</sup>に制

御し、このシートを、柱状積層体13の外部電極形成面に転写し、ガラスの軟化点よりも高い温度、且つ銀の融点(965°C)以下の温度で、且つ積層体13の焼成温度(°C)の4/5以下の温度で焼き付けを行うことにより、銀ガラス導電性ペーストを用いて作製したシート中のバインダー成分が飛散消失し、3次元網目構造をなす多孔質導電体からなる外部電極15を形成することができる。

[0044] このとき、外部電極を構成するペーストを多層のシートに積層してから焼付けを行つても、1層ごとに積層しては焼付けを行つても良いが、多層のシートに積層してから一度に焼付けを行つほうが量産性に優れている。そして、外部電極層の層ごとにガラス成分を変える場合は、シートごとにガラス成分の量を変えたものを持ちいればよいが、最も圧電体に接した面にごく薄くガラスリッチな層を構成したい場合は、積層体に、スクリーン印刷等の方法で、ガラスリッチなペーストを印刷した上で、多層のシートを積層する事が用いられる。このとき、印刷のかわりに5μm以下のシートを用いても良い。

[0045] なお、前記銀ガラス導電性ペーストの焼き付け温度は、ネック部を有効的に形成し、銀ガラス導電性ペースト中の銀と内部電極2を拡散接合させ、また、外部電極15中の空隙を有効に残存させ、さらには、外部電極15と柱状積層体13側面とを部分的に接合させるという点から、500～800°Cが望ましい。また、銀ガラス導電性ペースト中のガラス成分の軟化点は、500～800°Cが望ましい。

[0046] 焼き付け温度が800°Cより高い場合には、銀ガラス導電性ペーストの銀粉末の焼結が進みすぎ、有効的な3次元網目構造をなす多孔質導電体を形成することができず、外部電極15が緻密になりすぎてしまい、結果として外部電極15のヤング率が高くなりすぎ駆動時の応力を十分に吸収することができず、外部電極15が断線してしまう可能性がある。好ましくは、ガラスの軟化点の1.2倍以内の温度で焼き付けを行つた方がよい。

[0047] 一方、焼き付け温度が500°Cよりも低い場合には、内部電極2端部と外部電極15の間で十分に拡散接合がなされないために、ネック部が形成されず、駆動時に内部電極2と外部電極15の間でスパークを起こしてしまう可能性がある。

[0048] 次に、外部電極15を形成した積層体13をシリコーンゴム溶液に浸漬するとともに、

シリコーンゴム溶液を真空脱氣することにより、積層体13の溝内部にシリコーンゴムを充填し、その後シリコーンゴム溶液から積層体13を引き上げ、積層体13の側面にシリコーンゴムをコーティングする。その後、溝内部に充填、及び積層体13の側面にコーティングした前記シリコーンゴムを硬化させることにより、本発明の積層型圧電素子が完成する。

[0049] そして、外部電極15にリード線を接続し、該リード線を介して一対の外部電極15に0.1～3kV/mmの直流電圧を印加し、積層体13を分極処理することによって、本発明の積層型圧電素子を利用した積層型圧電アクチュエータが完成し、リード線を外部の電圧供給部に接続し、リード線及び外部電極15を介して内部電極2に電圧を印加させれば、各圧電体1は逆圧電効果によって大きく変位し、これによって例えばエンジンに燃料を噴射供給する自動車用燃料噴射弁として機能する。

[0050] 実施の形態2.

次に、本発明に係る実施の形態2の積層型圧電素子について説明する。

本実施の形態2の積層型圧電素子は、積層体10における活性部11の基本構成は実施の形態1の積層型圧電素子と同様であるが、不活性層12の構成に特徴がある。

図3A, Bは本発明に係る実施の形態2の積層型圧電素子の構成を図であり、図3Aは斜視図、図3Bは、内部電極層と圧電体とが積層されてなる活性部及び保護層の積層状態を示す断面図である。

尚、図3A, Bに示すように、本実施の形態2の積層型圧電素子では、圧電体1と内部電極2とを交互に積層してなる活性部11の側面において、外部電極4と内部電極2との間を一層おきに絶縁するための溝を形成して、内部電極2と外部電極4とが一層おきに電気的に導通するように外部電極4を形成している。

[0051] 以下、本実施の形態2の特徴的な構成を有する不活性層12を中心に説明する。

本実施の形態2の積層型圧電素子において、不活性層12は、圧電体1と同様の圧電体をベースとして構成されているが、不活性層12ではさらに分散された金属14を含んでいることを特徴としている。

すなわち、実施の形態2の積層型圧電素子に係る発明は、図3Bに示すように、不活性層12に金属14を分散させることにより、(1)積層体10の焼成時に、不活性層1

2と活性部11の焼成収縮差を緩和し、残留応力の極めて少ない積層型圧電素子が得られること、(2)また、分散された金属14が積層体10aの焼成時に焼結を促進させ、緻密質な積層体10が得られるために、積層型圧電素子の連続駆動時における振動による応力にも耐えることが可能である、という本発明者が独自に見出して知見に基づいてなされたものである。

したがって、金属14を分散させた不活性層12を有してなる実施の形態2の積層型圧電素子は、耐久性に優れ、長時間使用しても劣化がなく信頼性の高いものとできる。

[0052] ここで、金属が分散されたとは、例えば、圧電体と内部電極とか交互に形成された活性層のように金属を層状に含むものとは異なる概念のものであり、典型的には、金属元素が不活性層12の圧電体内に拡散されたようなものをいう。尚、金属元素を不活性層12の表面から不活性層12の内部へ拡散させることも可能である。この金属14の分散はEPMA(Electron Probe Micro Analysis)法等の分析方法で特定できる。具体的には、不活性層の任意の断面をEPMAで分析すると金属の分布状態を確認することができる。

[0053] また、不活性層12に分散させる金属14の融点は、積層型圧電素子の焼成温度に対して、1.6倍以下であることが望ましい。これは、上記した融点より高い融点を有する金属14では不活性層12の中で、金属の拡散効率が悪くなるからである。金属14の融点が積層型圧電素子の焼成温度に対して、1.6倍以下であると、金属元素を不活性層12の表面から不活性層12の内部へ容易に拡散させることができる。

[0054] 尚、金属14を2種類以上添加する場合や、2種類以上からなる合金を添加する場合は、各々の金属の融点が積層型圧電素子の焼成温度に対して、1.6倍以下であることが好ましい。但し、不活性層12中への分散に寄与しない金属に関しては、上記した融点以下である必要はないことは言うまでもない。

[0055] さらに本発明では、不活性層12に分散させる金属14は、Ag、Pd、Cu、Ca、Na、Pb、Niのうち少なくとも1種以上であることが望ましい。これは、これらの金属が、積層体10aの焼成温度付近、もしくは焼成温度よりも低い融点をもつため、積層体10aの焼成中に不活性層12への拡散が活発となり、不活性層12中で金属14の均一な分

散が促進されるからである。

- [0056] また、金属14を不活性層12に分散させる量は、不活性層12に対して0. 001～1. 0質量%であることが望ましい。これは、0. 001質量%以下では、不活性層12と活性部11との焼成時の収縮差や収縮のプロファイルが異なり、両者の間で大きな歪を生じ、最悪の場合、焼成後にデラミネーションが生じたり、または、長時間の使用でデラミネーションが生じやすくなるからである。
- [0057] また、分散させる金属14が1. 0質量%より大きいと不活性層12の絶縁性が劣化し、不活性層としての機能を損なう。また、不活性層12の焼成後の残留応力をさらに低減させ、積層型圧電素子の焼成後の不良を無くすために、不活性層12に対して金属14の含有量を、0. 05質量%～1. 0質量%とすることがさらに好ましい。また、積層型圧電素子の連続駆動時の振動により応力に対しても高い信頼性を得るために、金属12の含有量を0. 1質量%～1. 0質量%とすることがさらに好ましい。また、不活性層12に対する金属14の含有量の測定は、ICP(Inductively Coupled Plasma Atomic)発光分析により定量することができる。
- [0058] さらに、不活性層12の厚みは0. 1mm～2. 0mmであることが好ましい。0. 1mm以下では不活性層12が薄いため、積層型圧電素子の連続駆動時に発生する振動による応力により、不活性層12が破壊する場合がある。また、2. 0mmより厚いと金属14を不活性層12に分散し難くなる。ここで、不活性層12中で金属14の分散度合いが悪いと、金属が多く分散している部分と金属の分散が少ない部分との焼成収縮の量や収縮のプロファイルに差が生じるために、焼成収縮時に大きな歪を生じ、焼成後にデラミネーションが生じたり、また、長時間の使用でデラミネーションが生じやすくなる。尚、不活性層12は積層体10の積層方向における両端面に配されているが、不活性層12の厚みとは、前記両端面のうちどちらか一方の端面に配されている不活性層12の厚みを示している。
- [0059] また、不活性層12に分散させる金属14を、内部電極2を構成する金属組成とすることが望ましい。これは、内部電極2を構成する金属以外のものを使用すると、積層体10aの焼成時に不活性層12と内部電極2を含む活性部11の焼成収縮プロファイルが異なるため、焼成収縮により応力が発生する場合があるからである。

[0060] 以下、実施の形態2における、不活性層以外の要素について説明する。

本実施の形態2の積層型圧電素子において、積層体の側面に端部が露出する内部電極2と端部が露出しない内部電極2とが交互に構成されており、前記端部が露出していない内部電極2と外部電極4間の圧電体1部分に溝3が形成されている。本発明では、この溝内に、圧電体1よりもヤング率の低い絶縁体が形成されていることが好ましい。このようにすると、このような積層型圧電素子では、駆動中の変位によって生じる応力を緩和することができるところから、連続駆動させても、内部電極2の発熱を抑制することができる。

[0061] また、本発明において、積層体の焼成温度は、900°C以上1200°C以下であることが好ましい。これは、焼成温度が900°C以下では、焼成温度が低いため焼成が不十分となり、緻密な圧電体1を作製することが困難になる。また、焼成温度が1200°Cを超えると、焼成時の内部電極2の収縮と圧電体1の収縮のずれから起因した応力が大きくなり、積層型圧電素子の連続駆動時にクラックが発生する可能性があるからである。

[0062] また、本実施の形態2の積層型圧電素子において、実施の形態1で説明した3層以上の外部電極を用いると実施の形態1と同様な効果が得られる。

さらに、外部電極4が3次元網目構造をなす多孔質導電体からなるのが望ましい。外部電極4が3次元網目構造をなす多孔質導電体で構成されていなければ、外部電極4はフレキシブル性を有しないため、積層型圧電アクチュエータの伸縮に追従できなくなるので、外部電極4の断線や外部電極4と内部電極2の接点不良が生じる場合がある。

[0063] ここで、3次元網目構造とは、外部電極4にいわゆる球形のボイドが存在している状態を意味するのではなく、外部電極4を構成する導電材粉末とガラス粉末が、比較的低温で焼き付けられている為に、焼結が進みきらずにボイドがある程度連結した状態で存在し、外部電極4を構成する導電材粉末とガラス粉末が3次元的に連結、接合した状態を示唆している。

[0064] このようなボイドによる外部電極4中の空隙率は30～70体積%であることが望ましい。ここで、空隙率とは、外部電極4中に占める空隙の比率である。これは、外部電

極4中の空隙率が30体積%より小さければ、外部電極4が積層型圧電アクチュエータの伸縮によって生じる応力に耐えきれずに、外部電極4が断線する可能性がある。また、外部電極4中の空隙率が70体積%を超えると、外部電極4の抵抗値が大きくなるため、大電流を流した際に外部電極4が局所発熱を起こして断線してしまう可能性がある。

[0065] さらに、外部電極4の圧電体1側表層部にガラスリッチ層が形成されていることが望ましい。これは、ガラスリッチ層が存在しないと、外部電極4中のガラス成分との接合が困難になるため、外部電極4が圧電体1との強固な接合が容易でなくなる可能性がある。

[0066] また、外部電極4を構成するガラスの軟化点(°C)が、内部電極2を構成する導電材の融点(°C)の4／5以下であることが望ましい。これは、外部電極4を構成するガラスの軟化点が、内部電極2を構成する導電材の融点の4／5を超えると、外部電極4を構成するガラスの軟化点と内部電極2を構成する導電材の融点が同程度の温度になるため、外部電極4を焼き付ける温度が必然的に内部電極2を構成する融点に近づく。このために、外部電極4の焼き付けの際に、内部電極2及び外部電極4の導電材が凝集して拡散接合を妨げたり、また、焼き付け温度を外部電極4のガラス成分が軟化するのに十分な温度に設定できないため、軟化したガラスによる十分な接合強度を得ることができない場合がある。

[0067] さらに、外部電極4を構成するガラスを非晶質にすることが望ましい。これは、結晶質のガラスでは、積層型圧電アクチュエータの伸縮によって生じる応力を外部電極4が吸収できないので、クラック等が発生する場合がある。

さらに、外部電極4の厚みが圧電体1の厚みよりも薄いことが望ましい。これは、外部電極4の厚みが圧電体1の厚みよりも厚いと、外部電極4の強度が増大するため、積層体10が伸縮する際に、外部電極4と内部電極2の接合部の負荷が増大し、接点不良が生じる場合がある。

[0068] 次に、本発明の積層型圧電素子の製法を説明する。

本方法では、まず、実施の形態1と同様にして、圧電体1となるセラミックグリーンシートを作製する。

次にこのグリーンシートを任意の大きさにカットし、枠に固定する。

次に、銀一パラジウムの内部電極2を構成する金属粉末にバインダー、可塑剤等を添加混合して導電性ペーストを作製し、これを前記各グリーンシートの上面にスクリーン印刷等によって1～40 μmの厚みに印刷し活性部11用のグリーンシートを用意する。

次に、不活性層12用に導電性ペーストが印刷されていないグリーンシートを用意する。

[0069] そして、上面に導電性ペーストが印刷された活性部11用のグリーンシートを重ねた積層部分の上下に、不活性層12用のグリーンシートを重ねた積層部分が位置するよう、活性部11用のグリーンシートと不活性層12用のグリーンシートとを複数積層して、同時に圧力をかけて密着させる。ここで、不活性層12となる部分は、活性部11の上下に0.1～2.0mmの厚さとなるように複数積層する。

[0070] この後、積層されたグリーンシートを適当な大きさにカットし、図5に示すように、不活性層12を配した生の積層体10aの両端面に、不活性層に分散させる金属成分を含む導電性ペースト(例えば、Ag、Pd、Cu、Ca、Na、Ni、Pb等)を用いて印刷することにより金属層8を形成する。その後、所定の温度で脱バインダーを行った後、900～1200°Cで焼成し、焼成後に金属層8を平面研削盤等により除去することによって焼成後の積層体10が作製される。

[0071] ここで、形成される金属層8の厚みは5mm以下であることが望ましい。これは、金属層8の厚みが5mmを超えると、積層体10aの焼成時に金属層8と不活性層12の焼成収縮の差により、金属層8に割れが発生する可能性があるからである。

[0072] その後、積層体10aの側面に端部が露出する内部電極2と端部が露出しない内部電極2とを交互に形成して、端部が露出していない内部電極2と外部電極4間の圧電体1部分に溝3を形成して、この溝3内に、圧電体1よりもヤング率の低い、樹脂またはゴム等の絶縁体を形成する。ここで、前記溝3は内部ダイシング装置等で活性部1の側面に外部電極4は構成する導電材は積層型圧電素子の伸縮によって生じる応力を十分に吸収するという点から、ヤング率の低い銀、若しくは銀が主成分の合金が望ましい。

- [0073] 次に、ガラス粉末に、バインダーを加えて銀ガラス導電性ペーストを作製し、これをシート状に成形し、乾燥した(溶媒を飛散させた)シートの生密度を6～9g/cm<sup>3</sup>に制御し、このシートを、活性部11の外部電極形成面に転写し、ガラスの軟化点よりも高い温度、且つ銀の融点(965℃)以下の温度で、且つ焼成温度(℃)の4/5以下の温度で焼き付けを行うことにより、銀ガラス導電性ペーストを用いて作製したシート中のバインダー成分が飛散消失し、3次元網目構造をなす多孔質導電体からなる外部電極4を形成することができる。
- [0074] なお、前記銀ガラス導電性ペーストの焼き付け温度は、粒子間のネック部を有効的に形成し、銀ガラス導電性ペースト中の銀と内部電極2を拡散接合させ、また、外部電極4中の空隙を有効に残存させ、さらには、外部電極4と積層体側面とを部分的に接合させるという点から、500～700℃が望ましい。また、銀ガラス導電性ペースト中のガラス成分の軟化点は、500～700℃が望ましい。
- [0075] 焼き付け温度が700℃より高い場合には、銀ガラス導電性ペーストの銀粉末の焼結が進みすぎ、有効的な3次元網目構造をなす多孔質導電体を形成することができず、外部電極4が緻密になりすぎてしまい、結果として外部電極4のヤング率が高くなりすぎ駆動時の応力を十分に吸収することができず、外部電極4が断線してしまう可能性がある。好ましくは、ガラスの軟化点の1.2倍以内の温度で焼き付けを行った方がよい。
- [0076] 一方、焼き付け温度が500℃よりも低い場合には、内部電極2端部と外部電極4の間に十分に拡散接合がなされないために、粒子間のネック部が形成されず、駆動時に内部電極2と外部電極4の間でスパークを起こしてしまう可能性がある。  
なお、銀ガラス導電性ペーストのシートの厚みは、圧電体1の厚みよりも薄いことが望ましい。さらに好ましくは、アクチュエータの伸縮に追従するという点から、50 μm以下がよい。
- [0077] 次に、外部電極4を形成した活性部11をシリコーンゴム溶液に浸漬するとともに、シリコーンゴム溶液を真空脱氣することにより、活性部11の溝3内部にシリコーンゴムを充填し、その後シリコーンゴム溶液から活性部11を引き上げ、活性部11の側面にシリコーンゴムをコーティングする。その後、溝3内部に充填、及び活性部11の側面に

コーティングした前記シリコーンゴムを硬化させることにより、本発明の積層型圧電素子が完成する。

[0078] そして、外部電極4にリード線6を接続し、該リード線6を介して一対の外部電極4に0.1～3kV/mmの直流電圧を印加し、活性部11を分極処理することによって、本発明の積層型圧電素子を利用した積層型圧電アクチュエータが完成し、リード線6を外部の電圧供給部に接続し、リード線及び外部電極4を介して内部電極2に電圧を印加されれば、各圧電体1は逆圧電効果によって大きく変位し、これによって例えばエンジンに燃料を噴射供給する自動車用燃料噴射弁として機能する。

[0079] 以下に、実施の形態1及び2における内部電極等のより好ましい形態について説明する。

#### (内部電極)

本発明において、内部電極2中の金属組成物は、8～10族金属および／または11族金属を主成分とすることが望ましい。これは、上記の金属組成物は高い耐熱性を有するため、焼成温度の高い圧電体1と内部電極2を同時焼成すること可能となるためである。そのため、外部電極の焼結温度を圧電体の焼結温度より低温で作製することが出来るので、圧電体と外部電極との間の激しい相互拡散を抑制することができる。

[0080] さらに、内部電極2中の金属組成物は、8～10族金属の含有量をM1(質量%)、11族金属の含有量をM2(質量%)としたとき、 $0 < M1 \leq 15$ 、 $85 \leq M2 < 100$ 、 $M1 + M2 = 100$ を満足する金属組成物を主成分とすることが好ましい。これは、8～10族金属が15質量%を超えると、比抵抗が大きくなり、積層型圧電素子を連続駆動させた場合、内部電極2が発熱し、該発熱が温度依存性を有する圧電体1に作用して変位特性を減少させてしまうため、積層型圧電素子の変位量が小さくなる場合があるからである。さらに、外部電極15を形成した際、外部電極15と内部電極2とが相互拡散して接合するが、8～10族金属が15質量%を超えると、外部電極15中に内部電極成分が拡散した箇所の硬度が高くなるため、駆動時に寸法変化する積層型圧電素子においては、耐久性がおちるからである。また、内部電極2中の11族金属の圧電体1へのマイグレーションを抑制するために、8～10族金属が0.001質量%以上15

質量%以下とすることが好ましい。また、積層型圧電素子の耐久性を向上させるという点では、0.1質量%以上10質量%以下が好ましい。また、熱伝導に優れ、より高い耐久性を必要とする場合は0.5質量%以上9.5質量%以下がより好ましい。また、さらに高い耐久性を求める場合は2質量%以上8質量%以下がさらに好ましい。

[0081] ここで、11族金属が85質量%未満になると、内部電極2の比抵抗が大きくなり、積層型圧電素子を連続駆動させた場合、内部電極2が発熱する場合があるからである。また、内部金属12中の11族金属の圧電体1へのマイグレーションを抑制するために、11族金属が85質量%以上99.999質量%以下とすることが好ましい。また、積層型圧電素子の耐久性を向上させるという点では、90質量%以上99.9質量%以下が好ましい。また、より高い耐久性を必要とする場合は90.5質量%以上99.5質量%以下がより好ましい。また、さらに高い耐久性を求める場合は92質量%以上98質量%以下がさらに好ましい。

[0082] 上記の内部電極2中の金属成分の質量%を示す8~10族金属、11族金属はEPMA (Electron Probe Micro Analysis) 法等の分析方法で特定できる。

さらに、本発明の内部電極2中の金属成分は、8~10族金属がNi、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Osのうち少なくとも1種以上であり、11族金属がCu、Ag、Auのうち少なくとも1種以上であることが好ましい。これは、近年における合金粉末合成技術において量産性に優れた金属組成であるからである。

[0083] さらに、内部電極2中の金属成分は、8~10族金属がPt、Pdのうち少なくとも1種以上であり、11族金属がAg、Auのうち少なくとも1種以上であることが好ましい。これにより、耐熱性に優れ、比抵抗の小さな内部電極2を形成できる可能性がある。

さらに、内部電極2中の金属成分は、8~10族金属がNiであることが好ましい。これにより、耐熱性に優れた内部電極2を形成できる可能性がある。

さらに、内部電極2中の金属成分は、11族金属がCuであることが好ましい。これにより、硬度の低い熱伝導性に優れた内部電極2を形成できる可能性がある。

[0084] さらに、内部電極2中に上記した金属組成物とともに、酸化物、窒化物または炭化物を添加することが好ましい。これにより、内部電極の強度が増し、積層型圧電素子の耐久性が向上する。特に酸化物は圧電体と相互拡散して内部電極と圧電体との

密着強度を高めるのでより好ましい。さらに、前記無機組成物が50体積%以下であることが好ましい。これにより、内部電極2と圧電体1との間の接合強度を圧電体1の強度より小さく出来る。さらに好ましくは30体積%以下にすることで積層型圧電素子の耐久性を向上できる。

[0085] 前記酸化物が $PbZrO_3$ — $PbTiO_3$ からなるペロブスカイト型酸化物を主成分とすることが好ましい。尚、添加された酸化物等の含有量は、積層型圧電素子の断面SEM像における内部電極中の組成の面積比から算出できる。

[0086] (圧電体)

本発明においては、圧電体1がペロブスカイト型酸化物を主成分とすることが好ましい。これは、例えば、チタン酸バリウム( $BaTiO_3$ )を代表とするペロブスカイト型圧電セラミックス材料等で形成されると、その圧電特性を示す圧電歪み定数 $d_{33}$ が高いことから、変位量を大きくすることができ、さらに、圧電体1と内部電極2を同時に焼成するともできる。上記に示した圧電体1としては、圧電歪み定数 $d_{33}$ が比較的高い $PbZrO_3$ — $PbTiO_3$ からなるペロブスカイト型酸化物を主成分とすることが好ましい。

[0087] さらに、焼成温度が900°C以上1000°C以下であることが好ましい。これは、焼成温度が900°C以下では、焼成温度が低いため焼成が不十分となり、緻密な圧電体1を作製することが困難になる。また、焼成温度が1000°Cを超えると、内部電極2と圧電体1接合強度が大きくなるからである。

[0088] また、本発明の積層型圧電素子の側面に端部が露出する内部電極2と端部が露出しない内部電極2とが交互に構成されており、前記端部が露出していない内部電極2と外部電極15間に溝が形成する場合には、この溝内に、圧電体1よりもヤング率の低い絶縁体が形成されていることが好ましい。これにより、このような積層型圧電素子では、駆動中の変位によって生じる応力を緩和することができることから、連続駆動させても、内部電極2の発熱を抑制することができる。

[0089] (外部電極4上の導電性補助部材7)

さらに、本発明では、外部電極4の外面に、図4Bに示すように、金属のメッシュ若しくはメッシュ状の金属板が埋設された導電性接着剤からなる導電性補助部材7を設けることが望ましい。外部電極4の外面に導電性補助部材7を設けないと、積層型圧

電素子に大電流を流して駆動する際に、外部電極4が大電流に耐えきれずに局所発熱してしまい、断線する可能性がある。また、導電性接着剤中に金属のメッシュ若しくはメッシュ状の金属板を埋設しているため、前記導電性接着剤にクラックが生じるのを防ぐことができる。

尚、金属のメッシュとは金属線を編み込んだものであり、メッシュ状の金属板とは、金属板に孔を形成してメッシュ状にしたものをいう。

[0090] また、外部電極4の外面にメッシュ若しくはメッシュ状の金属板を使用しないと、積層型圧電素子の伸縮による応力が外部電極4に直接作用することにより、駆動中の疲労によって外部電極4が積層型圧電素子の側面から剥離しやすくなる可能性がある。

[0091] さらに、導電性接着剤が導電性粒子を分散させたポリイミド樹脂からなることが望ましい。これは、ポリイミド樹脂を使用することにより、積層型圧電素子を高温下で駆動させる際にも、比較的高い耐熱性を有するポリイミド樹脂を使用することによって、導電性接着剤が高い接着強度を維持しやすい。さらに、導電性粒子が銀粉末であることが望ましい。これは、導電性粒子に比較的抵抗値の低い銀粉末を使用することによって、導電性接着剤における局所発熱を抑制しやすい。また、比抵抗の低い銀粉末を、耐熱性の高いポリイミド樹脂に分散させることにより、高温での使用に際しても、抵抗値が低く且つ高い接着強度を維持した導電性補助部材7を形成することができる。

また、ここで用いる導電性粒子は、フレーク状や針状などの非球形の粒子であることが望ましい。これは、導電性粒子の形状をフレーク状や針状などの非球形の粒子とすることにより、該導電性粒子間の絡み合いを強固にすることができ、該導電性接着剤のせん断強度をより高めることができるためである。

[0092] 以上実施の形態1及び2の積層型圧電素子について具体的かつ詳細に説明したが、本発明の積層型圧電素子及びその製造方法はこれらに限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲であれば種々の変更は可能である。例えば、不活性層に金属14を分散させる際に、上記では不活性層12を配した積層体10の両端面に金属層8を印刷し、焼成して不活性層12に金属14を分散させていたが、不活性

層12を形成するグリーンシートに予め金属14を添加してもよい。また、積層体10の焼成温度に比べ融点が比較的低い金属14を分散させる場合には、例えば、るつぼの中に積層体10aを配し、その近傍に金属14を設けて同時焼成することにより、金属14から飛散する金属蒸気を不活性ガス層12に蒸着させて分散するようにしてもよい。

[0093] また、上記では、活性部11の対向する側面に外部電極4を形成した例について説明したが、本発明では、例えば隣接する側面に一対の外部電極4を形成してもよい。

[0094] 実施の形態3.

以下、本発明に係る噴射装置について説明する。この噴射装置は、本発明に係る積層型圧電素子を用いて構成したものである。

図6は、本発明の噴射装置を示すもので、収納容器31の一端には噴射孔33が設けられ、また収納容器31内には、噴射孔33を開閉することができるニードルバルブ35が収容されている。

[0095] 噴射孔33には燃料通路37が連通可能に設けられ、この燃料通路37は外部の燃料供給源に連結され、燃料通路37に常時一定の高圧で燃料が供給されている。従って、ニードルバルブ35が噴射孔33を開放すると、燃料通路37に供給されていた燃料が一定の高圧で内燃機関の図示しない燃料室内に噴出されるように形成されている。

また、ニードルバルブ35の上端部は直径が大きくなっている、収納容器31に形成されたシリンダ39と摺動可能なピストン41となっている。そして、収納容器31内には、上記した圧電アクチュエータ43が収納されている。

[0096] このような噴射装置では、圧電アクチュエータ43が電圧を印加されて伸長すると、ピストン41が押圧され、ニードルバルブ35が噴射孔33を閉塞し、燃料の供給が停止される。また、電圧の印加が停止されると圧電アクチュエータ43が収縮し、皿バネ45がピストン41を押し返し、噴射孔33が燃料通路37と連通して燃料の噴射が行われるようになっている。

また、本発明の噴射装置は、上記形態に限定されるものではなく、例えば、自動車エンジンの燃料噴射装置、インクジェット等の液体噴射装置、光学装置等の精密位

置決め装置や振動防止装置等に搭載される駆動素子、または、燃焼圧センサ、ノックセンサ、加速度センサ、荷重センサ、超音波センサ、感圧センサ、ヨーレートセンサ等に搭載されるセンサ素子、ならびに圧電ジャイロ、圧電スイッチ、圧電トランス、圧電ブレーカー等に搭載される回路素子以外であっても、圧電特性を用いた素子であれば、実施可能であることは言うまでもない。

## 実施例

[0097] 以下、本発明に係る実施例について説明する。

### (実施例1)

実施例1として、本発明の積層型圧電素子からなる積層型圧電アクチュエータを以下のようにして作製した。

まず、平均粒径が $0.4\text{ }\mu\text{m}$ のチタン酸ジルコニア酸鉛( $\text{PbZrO}_3-\text{PbTiO}_3$ )を主成分とする圧電セラミックの仮焼粉末、バインダー、及び可塑剤を混合したスラリーを作製し、ドクターブレード法で厚み $150\text{ }\mu\text{m}$ の圧電体1になるセラミックグリーンシートを作製した。

[0098] このセラミックグリーンシートの片面に、銀一パラジウム合金(銀95質量%一パラジウム5質量%)にバインダーを加えた導電性ペーストをスクリーン印刷法により $3\text{ }\mu\text{m}$ の厚みに形成したシートを300枚積層し、焼成した。焼成は、 $800^\circ\text{C}$ で保持した後に、 $1000^\circ\text{C}$ で焼成した。

その後、ダイシング装置により積層体の側面の内部電極の端部に一層おきに深さ $50\text{ }\mu\text{m}$ 、幅 $50\text{ }\mu\text{m}$ の溝を形成した。

[0099] 次に、表1に示す組成になるように、平均粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$ のフレーク状の銀粉末と、残部が平均粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$ のケイ素を主成分とする軟化点が $640^\circ\text{C}$ の非晶質のガラス粉末との混合物に、バインダーを銀粉末とガラス粉末の合計質量100質量部に対して8質量部添加し、十分に混合して銀ガラス導電性ペーストを作製し、このようにして作製した銀ガラス導電性ペーストを離型フィルム上にスクリーン印刷によって形成し、乾燥後、離型フィルムより剥がして、銀ガラス導電性ペーストのシートを得た。

[0100] そして、表1の積層条件となるように、前記銀ガラスペーストのシートを積層体13の外部電極15面に転写して積層し、 $700^\circ\text{C}$ で30分焼き付けを行い、外部電極15を形

成した。

その後、外部電極15にリード線を接続し、正極及び負極の外部電極15にリード線を介して3kV/mmの直流電界を15分間印加して分極処理を行い、図1A, Bに示すような積層型圧電素子を用いた積層型圧電アクチュエータを作製した。

- [0101] 得られた積層型圧電素子に170Vの直流電圧を印加したところ、すべての積層型圧電アクチュエータにおいて、積層方向に $45 \mu\text{m}$ の変位量が得られた。さらに、この積層型圧電アクチュエータを室温で0～+170Vの交流電圧を150Hzの周波数で印加して、 $1 \times 10^9$ 回まで連続駆動した試験を行った。
- [0102] また、外部電極15の層厚みとガラスの量は、断面をSEMにより計測することで測定した。厚みはSEM像の5点の平均値から算出し、ガラスの量はSEMおよびEPMAから電極層の面積を算出し、その中のガラス部分の面積を算出して得られた面積比を体積%として算出した。結果は表1に示すとおりである。
- [0103] 表1－1

No	外部電極の構成									
	1層目		2層目		3層目		4層目		5層目	
	厚さ $\mu\text{m}$	ガラス量 %								
*1	20	30								
*2	10	50	10	10						
3	5	50	10	30	10	10				
4	3	50	10	30	10	10	10	5		
5	0.5	70	10	30	10	10	10	1		
6	1	80	10	30	10	10	10	2		
7	2	70	10	30	10	10	10	2		
8	3	60	10	30	10	30	10	10	10	2
9	5	50	10	30	10	2				
10	5	70	10	30	10	2				
11	10	50	10	40	30	10	10	10	10	2
12	2	70	20	30	10	2				
*13	10	10	10	50						

表1－1において、ガラス量は、体積%で示している。

- [0104] 表1－2

	初期変位量A(μm)	連続駆動後最大変位量B(μm)	変位量変化率(%)
* 1	45.0	外部電極が亀裂、剥離して破壊	—
* 2	45.0	外部電極が亀裂、剥離して破壊	—
3	45.0	44.7	0.7
4	45.0	44.8	0.4
5	45.0	44.9	0.2
6	45.0	45.0	0.0
7	45.0	45.0	0.0
8	45.0	44.8	0.4
9	45.0	44.7	0.7
10	45.0	44.7	0.7
11	45.0	44.6	0.9
12	45.0	45.0	0.0
* 13	45.0	外部電極が亀裂、剥離して破壊	—

- [0105] 表1-2において、初期変位量Aは、初期状態の変位量(μm)を示し、連続駆動後最大変位量Bは、連続駆動後( $1 \times 10^9$ 回)における最大変位量(μm)を示している。また、表1-2において、変位量変化率は、初期状態に対する連続駆動後の変位量変化率(%)を示し、A, Bを用いて、 $| (A-B) / A \times 100 |$ で表される。
- [0106] この表1から、比較例である試料番号1、2、13は、外部電極15を構成する層数が2層以下であったため、積層型圧電アクチュエータを連続駆動させると、圧電体12の寸法変化により、圧電体12と外部電極15の界面にかかる負荷が大きくなり、前記界面から外部電極15に亀裂が発生するとともに、前記界面で剥離が生じた。
- [0107] これらに対して、本発明の実施例である試料番号3～12では、外部電極が3層以上で構成された積層型圧電アクチュエータであったため、 $1 \times 10^9$ 回連続駆動させた後も、素子変位量が著しく低下することなく、積層型圧電アクチュエータとして必要とする実効変位量を有し、また、熱暴走や誤作動が生じない優れた耐久性を有した積層型圧電アクチュエータを作製できた。
- [0108] (実施例2) 実施例1の試料No. 7の積層型圧電アクチュエータの内部電極2の材料組成を変化させて、各試料の変位量の変化率を測定した。ここで、変位量の変化率とは、各試料の積層型圧電素子が駆動回数 $1 \times 10^9$ 回に達した時の変位量(μm)と、連続駆動を開始する前の積層型圧電素子初期状態の変位量(μm)とを比較し

たものである。結果を表2に示す。

[0109] 表2

No	内部電極中の金属				変位量変化率 (%)
	Pd (質量 %) )	Ag (質量 %) )	Cu (質量 %) )	Ni (質量 %) )	
1	0	100	0	0	破損
2	0.001	99.999	0	0	0.7
3	0.01	99.99	0	0	0.7
4	0.1	99.9	0	0	0.4
5	0.5	99.5	0	0	0.2
6	1	99	0	0	0.2
7	2	98	0	0	0
8	4	95	1	0	0
9	5	95	0	0	0
10	8	92	0	0	0
11	9	91	0	0	0.2
12	9.5	90.5	0	0	0.2
13	10	90	0	0	0.4
14	15	85	0	0	0.7
15	0	0	100	0	0.2
16	0	0	99.9	0.1	0
17	0	0	0	100	0.4
18	20	80	0	0	0.9
19	30	70	0	0	0.9

[0110] 表2中、内部電極中の金属は、内部電極中の金属全体量に対する各金属の割合を質量%で示している。また、変位量変化率は、初期状態に対する連続駆動後の変位量変化率(%)を示し、破壊は、マイグレーションで破損したものである。

[0111] 表2より、試料No. 1の内部電極2を銀100%にした場合は、シルバーマイグレーションにより積層型圧電素子は破損して連続駆動が不可能となった。また、試料No. 18は内部電極2中の金属組成物において8～10族金属の含有量が15質量%を超えており、また、11族金属の含有量が85質量%未満であるため、内部電極2の比抵抗が大きいことで積層型圧電素子を連続駆動させた際発熱して、積層型圧電アクチュ

エータの変位量が低下することがわかる。

- [0112] これに対して、試料No. 2～14は、内部電極2中の金属組成物が8～10属金属の含有量をM1質量%、1b属金属の含有量をM2質量%としたとき、 $0 < M1 \leq 15$ 、 $85 \leq M2 < 100$ 、 $M1 + M2 = 100$ 質量%を満足する金属組成物を主成分とするために、内部電極2の比抵抗を小さくでき、連続駆動させても内部電極2で発生する発熱を抑制できたので、素子変位量が安定した積層型アクチュエータを作製できることがわかる。
- [0113] 試料No. 15～17も内部電極2の比抵抗を小さくでき、連続駆動させても内部電極2で発生する発熱を抑制できたので、素子変位量が安定した積層型アクチュエータを作製できることがわかる。

なお、本発明は、上記実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の変更を行うことは何等差し支えない。

- [0114] (実施例3)

実施例3では、本発明の積層型圧電素子からなる積層型圧電アクチュエータを以下のようにして作製した。

まず、チタン酸ジルコン酸鉛( $PbZrO_3 - PbTiO_3$ )を主成分とする圧電セラミックの仮焼粉末、バインダー、及び可塑剤を混合したスラリーを作製し、ドクターブレード法で厚み $150 \mu m$ の圧電体11になるセラミックグリーンシートを作製した。

- [0115] このセラミックグリーンシートの片面に、任意の組成比で形成された銀一パラジウム合金にバインダーを加えた導電性ペーストをスクリーン印刷法により $3 \mu m$ の厚みに形成されたシートを300枚、活性層用として用意した。これとは別に、不活性層12を構成するための厚み $100 \mu m$ のグリーンシート(導電性ペーストは形成されていない。)を作製した。そして、不活性層用グリーンシート5～20枚、活性層用のグリーンシート300枚、不活性層用5～20枚を順に積層し、プレスした。

- [0116] 次に、Pd、Ni、Cu、Ag、Na、Pb、W、またはMoにバインダーを加えた導電性ペーストや銀一パラジウム合金にバインダーを加えた導電性ペーストを、不活性層12を有する積層体10aの両端面、即ち、不活性層12の端面に $5 \mu m$ の厚さでスクリーン印刷して金属層8を形成した。その後、 $1000^{\circ}C$ で一定時間焼成した後に金属層8を

平面研削盤等により除去した。

- [0117] そして、ダイシング装置により積層体の側面の内部電極の端部に一層おきに深さ50 μm、幅50 μmの溝3を形成し、該溝3にシリコーンゴムを充填して硬化させた。
- [0118] 次に、平均粒径2 μmのフレーク状の銀粉末を90体積%と、残部が平均粒径2 μmのケイ素を主成分とする軟化点が640°Cの非晶質のガラス粉末10体積%との混合物に、バインダーを銀粉末とガラス粉末の合計質量100質量部に対して8質量部添加し、十分に混合して銀ガラス導電性ペーストを作製した。このようにして作製した銀ガラス導電性ペーストを離型フィルム上にスクリーン印刷によって形成し、乾燥後、離型フィルムより剥がして、銀ガラス導電性ペーストのシートを得た。このシートの生密度をアルキメデス法にて測定したところ、6.5g/cm<sup>3</sup>であった。
- [0119] そして、銀ガラスペーストのシートを積層体の外部電極面に転写し、650°Cで30分焼き付けを行い、3次元網目構造をなす多孔質導電体からなる外部電極を形成した。なお、この時の外部電極の空隙率は、外部電極の断面写真の画像解析装置を用いて測定したところ40%であった。なお、圧電体1、内部電極2および外部電極4の原料中にK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>あるいはNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>粉末を添加した。得られた焼結体の圧電体、内部電極および外部電極に含まれるアルカリ金属はICP分析を用いて検出した。
- [0120] また、比較例として図8に示すような、不活性層に外部電極とは通電しない電極を設けた積層型圧電素子を作製した。ここで、前記積層型圧電素子の圧電体は上述した本発明と同様の組成であり、また、比較例の内部電極は、銀とパラジウムの比率が、95:5で構成されている。また、表3-1において、比較例の試料番号1では、不活性層に金属が分散されていないので、分散金属の融点比率及び分散金属組成の欄は空欄(一)にしている。そして、不活性層用10枚、活性層用300枚、不活性層用10枚の順で積層した後に、上述した本発明と同様の方法で外部電極、リード線等を具備させて積層型圧電素子を作製した(表3の試料番号1)。
- [0121] その後、外部電極4にリード線6を接続し、正極及び負極の外部電極4にリード線6を介して3kV/mmの直流電界を15分間印加して分極処理を行い、図3A, Bに示すような積層型圧電素子を用いた積層型圧電アクチュエータを作製した。得られた積層型圧電アクチュエータに170Vの直流電圧を印加した結果、積層方

向に45 μmの変位量が得られた。さらに、この積層型圧電素子に室温で0～+170 Vの交流電圧を150Hzの周波数にて印加し駆動試験を行った。

[0122] そして、この積層型圧電素子が駆動回数 $1 \times 10^9$ 回まで連続駆動試験を行い、この際に、不良になった数を不良率として表した。また、不活性層12に分散させた金属14については、不活性層12の任意の断面で3箇所、EPMAで分析し、金属の分散の有無を調べた。一方、不活性層12の金属14の含有量は、不活性層12の任意の3箇所で試料を取り出し、各々の試料に対してICP発光分析を行い、算出された含有量の平均値とした。結果は表3に示すとおりである。尚、表3に示してある焼成温度に対する分散させた金属の融点の比率とは、積層体10aの焼成温度に対して、分散させた金属の融点の割合を示している。

[0123] 表3-1

N o	金属の分散	焼成温度に対する分散金属の融点の比率 (%)	分散金属の組成
*1	無し	—	—
2	有り	218	W
3	有り	282	M o
4	有り	130	P d
5	有り	120	N i
6	有り	90	C u
7	有り	80	A g
8	有り	73	N a
9	有り	27	P b
10	有り	80 、 130	99.99A g -0.01P d
11	有り	80 、 130	95A g -5P d
12	有り	80 、 130	90A g -10P d
13	有り	80 、 130	85A g -15P d
14	有り	80 、 130	95A g -5P d
15	有り	80 、 130	95A g -5P d
16	有り	80 、 130	95A g -5P d
17	有り	80 、 130	95A g -5P d
18	有り	80 、 130	95A g -5P d
19	有り	80 、 130	95A g -5P d
20	有り	80 、 130	95A g -5P d
21	有り	80 、 130	95A g -5P d

[0124] 表3-2

No.	内部電極組成	金属の分散量 (質量%)	不活性層の厚み (mm)	連続耐久試験後の不良率 (%)
* 1	95A g -5 P d	0	0.5	9
2	95A g -5 P d	0.0001	0.5	3
3	95A g -5 P d	0.0002	0.5	4
4	95A g -5 P d	0.03	0.5	0.7
5	95A g -5 P d	0.03	0.5	0.8
6	95A g -5 P d	0.08	0.5	0.8
7	95A g -5 P d	0.06	0.5	0.4
8	95A g -5 P d	0.09	0.5	0.6
9	95A g -5 P d	0.03	0.5	0.9
10	99.99A g -0.01 P d	0.1	0.5	0.07
11	95A g -5 P d	0.1	0.5	0.05
12	90A g -10 P d	0.1	0.5	0.06
13	85A g -15 P d	0.1	0.5	0.07
14	95A g -5 P d	0.001	0.5	0.5
15	95A g -5 P d	0.01	0.5	0.3
16	95A g -5 P d	0.1	0.5	0.05
17	95A g -5 P d	1.2	0.5	1.2
18	95A g -5 P d	0.1	0.1	0.06
19	95A g -5 P d	0.1	0.1	0.05
20	95A g -5 P d	0.1	1.0	0.05
21	95A g -5 P d	0.1	2.0	0.05

[0125] この表3から、比較例である試料番号1の積層型圧電アクチュエータは、不活性層に電極を設けたために、連続駆動試験中に積層型圧電素子の振動による応力で不活性層中の電極と活性部の界面にクラックが発生し、不良率が高くなつた。

[0126] これに対して、本発明の実施例3である試料番号2～21の積層型圧電アクチュエータは、不活性層12に金属を分散させたため、不活性層12と活性部11との間に生じる焼成収縮時の応力を緩和および均一化するとともに、高電圧、長時間の連続的な使用においても不活性層12におけるクラック等を抑制することができ、耐久性に優れていたので不良率が低下した。

[0127] また、試料番号2、3では、電極層8を構成する金属の融点が積層体10aの焼成温度よりも著しく高かつたため、不活性層12中に金属14が分散し難く、上述した効果を

奏しにくかった。

また、試料番号17では、金属14の分散量が不活性層12に対して1.0質量%を超えたため、不活性層12の絶縁性が劣化して絶縁破壊を引き起こし、不良率が若干高くなつた。

[0128] 一方で、試料番号4～16、18～21では、金属14の分散量が不活性層12に対して0.001～1.0質量%であったため、上述した効果を奏しやすかつた。特に、上記分散量が0.1質量%で、かつ金属14が銀とパラジウムから構成されている、即ち、金属8が内部電極2を構成する金属を含有している試料番号11～13、16、および18～21では、不活性層12の絶縁性を保ち、かつ金属14の不活性層12への拡散が容易であったため、高電圧、長時間の連続的な使用においても不活性層12におけるクラック等を抑制することができ、耐久性に優れていたので不良率が著しく低下した。

## 請求の範囲

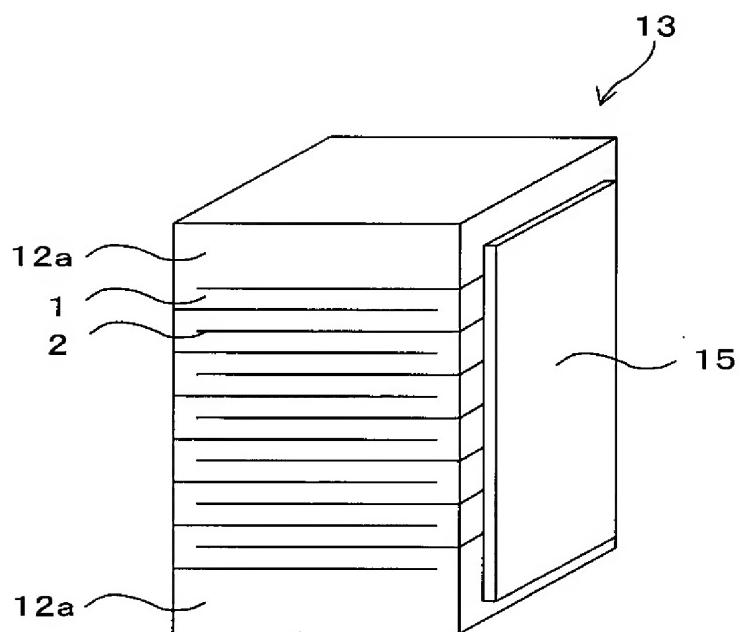
- [1] 少なくとも1つの圧電体と第1及び第2の内部電極からなる複数の内部電極とが交互に積層されてなる活性部を有し、前記第1の内部電極と前記第2の内部電極の間に印加される電圧に対応して前記活性部が伸縮する積層体と、  
前記積層体の2つの側面にそれぞれ形成され、その一方が前記前記第1の内部電極に接続され、他方が前記第2の内部電極に接続されている外部電極とを有し、  
前記各外部電極は、前記積層体の側面に接して形成された第1層と該第1層上に形成された第2層とを含む3層以上の層を有してなることを特徴とする積層型圧電素子。
- [2] 前記第1層の厚みが10  $\mu$  m以下である請求項1記載の積層型圧電素子。
- [3] 前記第1層が前記第2層よりも金属酸化物を多く含有する請求項1又は2に記載の積層型圧電素子。
- [4] 前記外部電極の最外層は、金属酸化物の含有量が前記3層以上の層の中で最も少ない請求項1～3のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [5] 前記金属酸化物がガラスである請求項3又は4に記載の積層型圧電素子。
- [6] 前記積層体は、両端部にそれぞれ圧電材料からなる不活性層を有してなり、  
前記不活性層は、分散された金属を含む請求項1～5のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [7] 少なくとも1つの圧電体と第1及び第2の内部電極からなる複数の内部電極とが交互に積層されてなる活性部と、該活性部の両端部に位置しそれぞれ圧電材料からなる不活性層とを有し、前記第1の内部電極と前記第2の内部電極の間に印加される電圧に対応して前記活性部が伸縮する積層体と、  
前記積層体の2つの側面にそれぞれ形成され、その一方が前記前記第1の内部電極に接続され、他方が前記第2の内部電極に接続されている外部電極とを有し、  
前記積層体の不活性層は、分散された金属を含む積層型圧電素子。
- [8] 前記金属がAg、Pd、Cu、Ca、Na、Pb、Niからなる群から選択された少なくとも1種以上からなる請求項6又は7に記載の積層型圧電素子。
- [9] 前記金属の分散量が前記不活性層に対して0.001～1.0質量%である請求項6

～8のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。

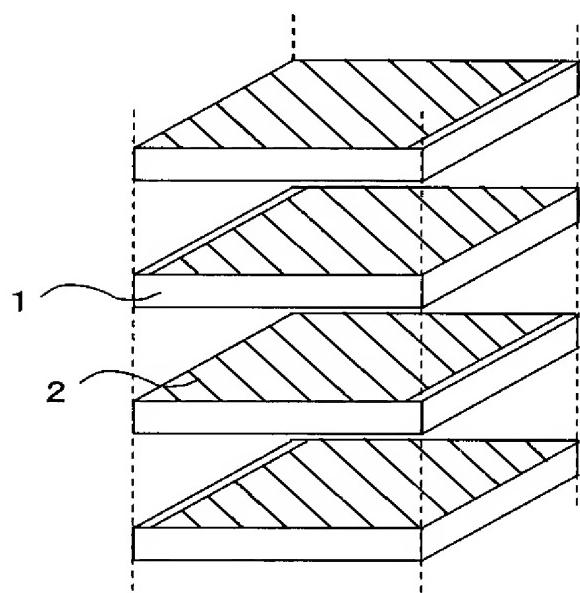
- [10] 前記不活性層の厚みが0.1～2.0mmである請求項6～9のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [11] 前記金属が前記内部電極を構成する金属と同じ金属を含有する請求項6～10のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [12] 前記内部電極中の金属組成物が8～10族金属および／または11族金属を主成分とする請求項1～11のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [13] 前記内部電極中の8～10族金属の含有量をM1(質量%)、11族金属の含有量をM2(質量%)としたとき、 $0 < M1 \leq 15$ 、 $85 \leq M2 < 100$ 、 $M1 + M2 = 100$ を満足する請求項12に記載の積層型圧電素子。
- [14] 前記8～10族金属がNi、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Osのうち少なくとも1種以上あり、11族金属がCu、Ag、Auのうち少なくとも1種以上である請求項12又は13に記載の積層型圧電素子。
- [15] 前記8～10族金属がPt、Pdのうち少なくとも1種以上あり、11族金属がAg、Auのうち少なくとも1種以上である請求項12～14のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [16] 前記8～10族金属がNiである請求項12～14のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [17] 前記11族金属がCuである請求項12～14のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [18] 前記内部電極中に前記金属組成物とともに、酸化物、窒化物または炭化物を添加した請求項12～17のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [19] 前記酸化物が $PbZrO_3 - PbTiO_3$ からなるペロブスカイト型酸化物を主成分とする請求項18記載の積層型圧電素子。
- [20] 前記圧電体がペロブスカイト型酸化物を主成分とすることを特徴とする請求項1～19のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [21] 前記圧電体が $PbZrO_3 - PbTiO_3$ からなるペロブスカイト型酸化物を主成分とすることを特徴とする請求項20記載の積層型圧電素子。

- [22] 前記積層体は、前記2つの側面の一方の側面において、前記第2の内部電極と前記外部電極の間に溝が形成され、他方の側面において、前記第1の内部電極と前記外部電極の間に溝が形成されてなり、  
前記溝にそれぞれ前記圧電体よりもヤング率の低い絶縁体が充填されている請求項1～21のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [23] 圧電体グリーンシートと導電体層が交互に積層されてなるグリーン積層体の両端面に圧電材料層を形成すること、  
前記圧電材料層の上に金属層を形成することと、  
前記圧電材料層と前記金属層が形成された前記グリーン積層体を焼成した後に、前記金属層を除去することを含む積層型圧電素子の製造方法。
- [24] 前記金属層は、前記グリーン積層体の焼成温度の1.6倍以下の融点を有する請求項23に記載の積層型圧電素子の製造方法。
- [25] 前記金属層を5mm以下の厚さに形成する請求項23または24に記載の積層型圧電素子の製造方法。

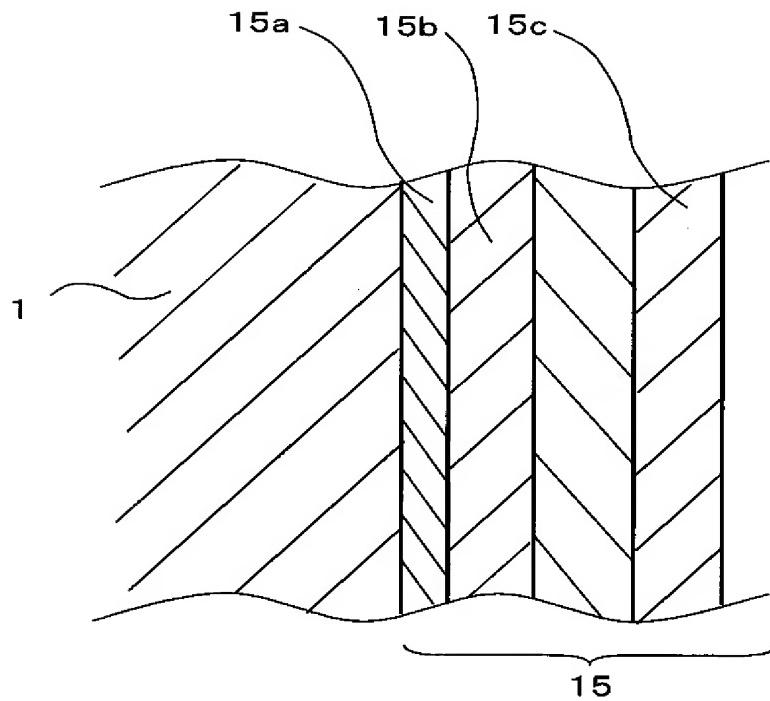
[図1A]



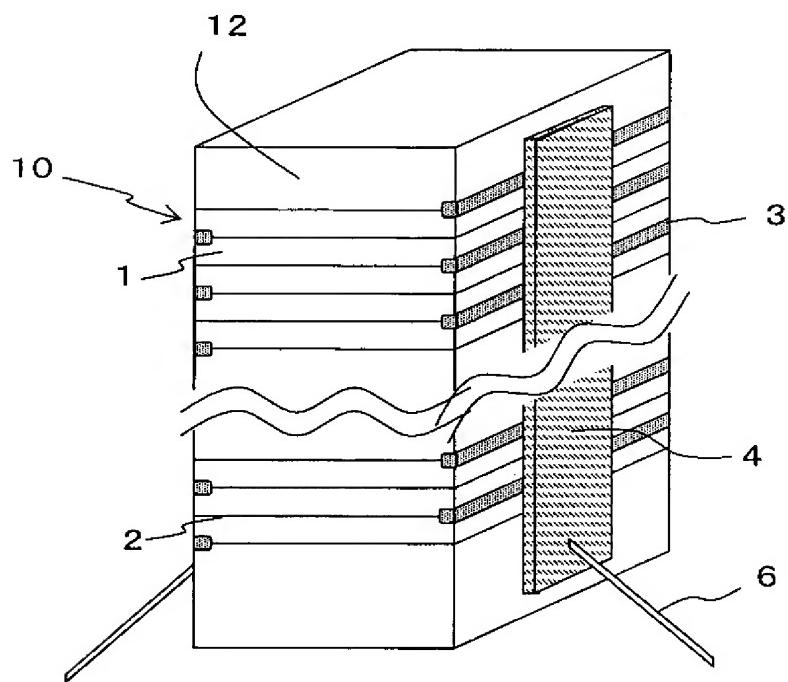
[図1B]



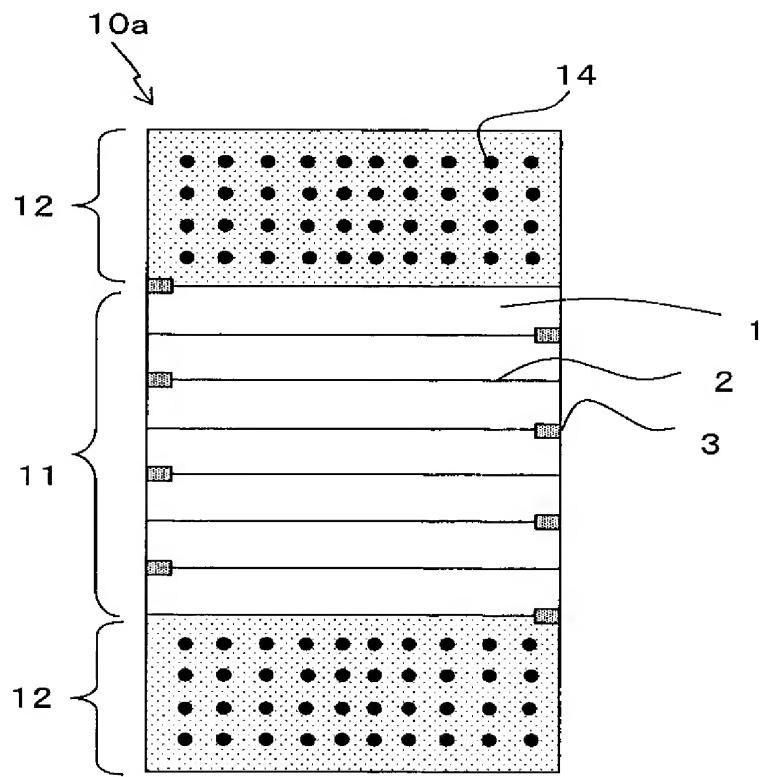
[図2]



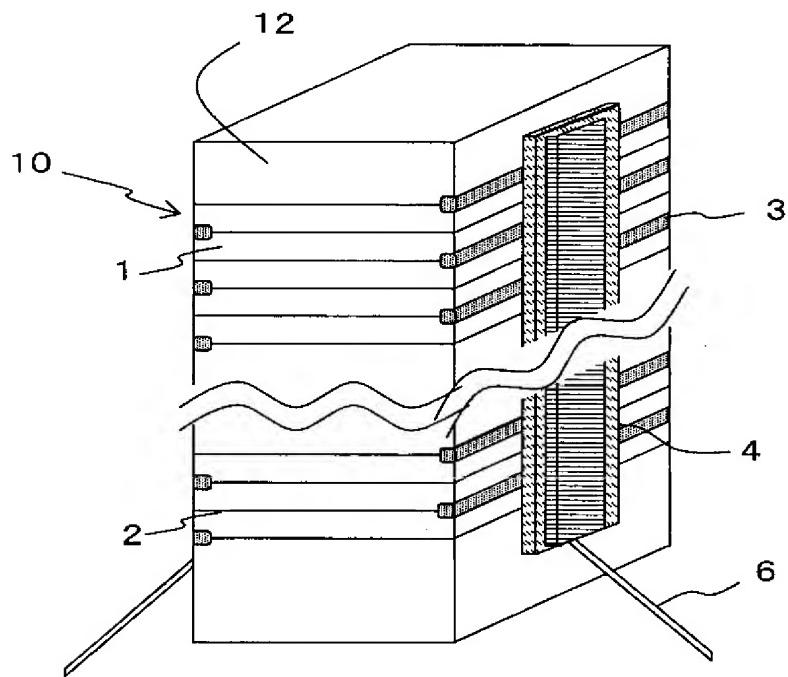
[図3A]



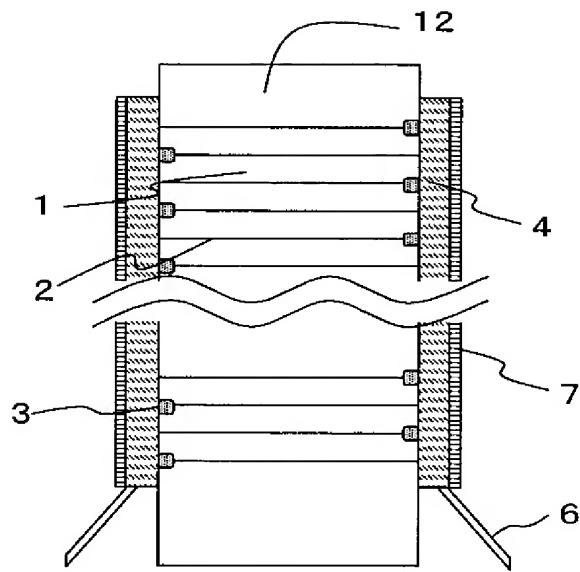
[図3B]



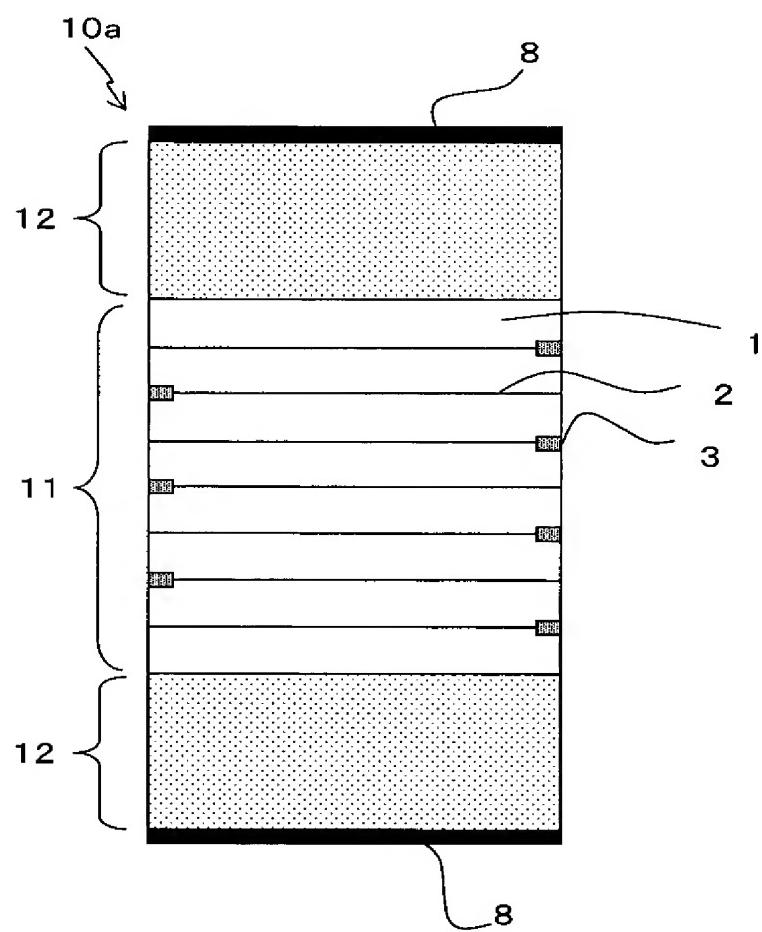
[図4A]



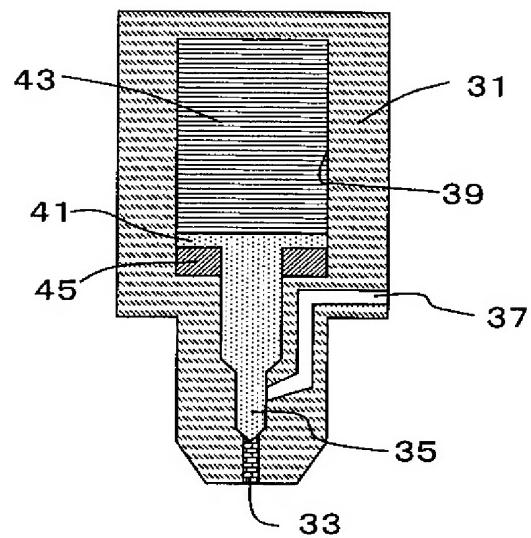
[図4B]



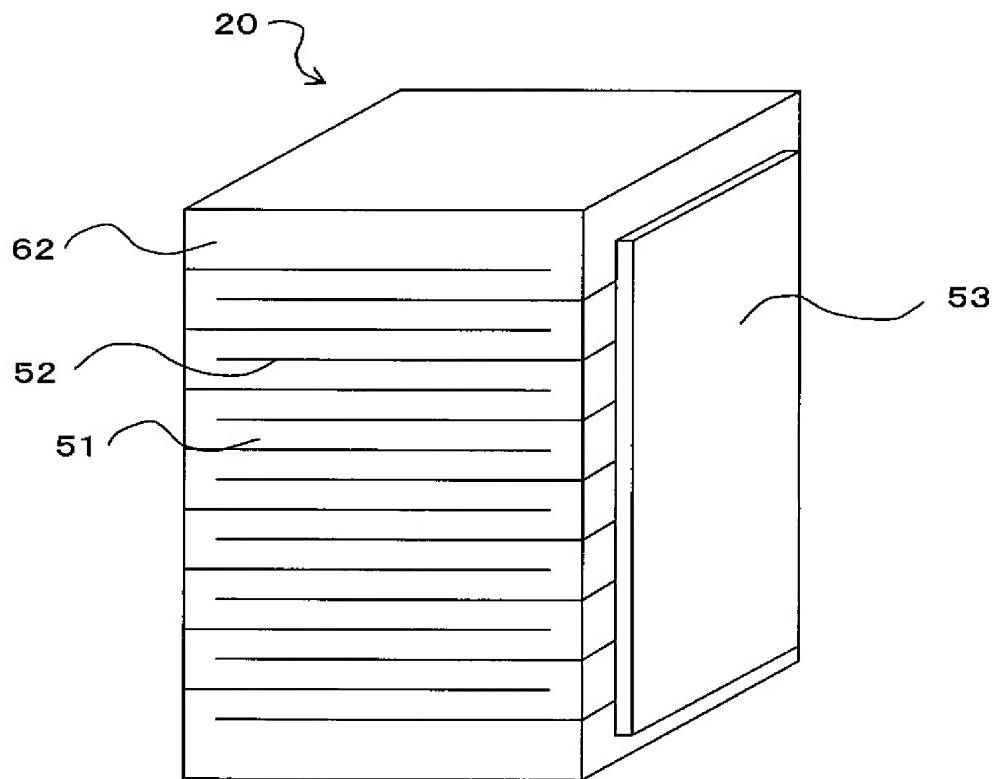
[図5]



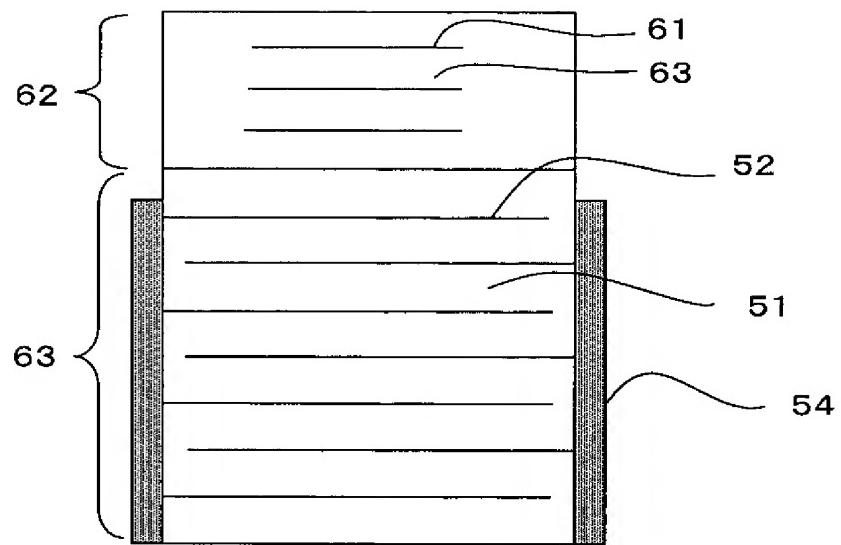
[図6]



[図7]



[図8]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005893

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L41/083, F02M51/00, 51/06, H01L41/22, H02N2/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L41/083, F02M51/00, 51/06, H01L41/22, H02N2/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CD-ROM of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 51227/1993 (Laid-open No. 22557/1995) (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 21 April, 1995 (21.04.95), Par. No. [0024]; Fig. 3 (Family: none)	1-2

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
20 June, 2005 (20.06.05)Date of mailing of the international search report  
05 July, 2005 (05.07.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International application No.  
PCT/JP2005/005893**Box No. II      Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III      Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet.

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-2

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005893

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

There must exist a special technical feature so linking a group of inventions of claims as to form a single general inventive concept in order that the group of inventions defined in the claims may satisfy the requirement of unity of invention. The group of inventions of claims 1-25 are linked only by the technical feature "a multilayer piezoelectric element".

However, this technical feature cannot be a special technical feature since it is disclosed in prior art document JP 7-22557 U (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 21 April, 1995 (21.04.95), [0024], [Fig. 3].

Therefore, there is no special technical feature so linking the group inventions of claims 1-25 as to form a single general inventive concept.

Consequently, the group of inventions of claims 1-25 do not obviously satisfy the requirement of unity of invention.

Considering the specific forms of the inventions of the independent claims, the international application contains three groups of inventions: the inventions of claims 1-6, 12-22; the inventions of claims 7-11; and the inventions of claims 23-25.

The unity concerning claims 1-6, 12-22 will be examined.

The group of inventions of claims 1-6, 12-22 are linked only by the technical feature "a multilayer piezoelectric element comprising:

a multilayer body having an active portion which is formed by alternating at least one piezoelectric body and internal electrodes including first and second internal electrodes and expands/contracts in accordance with the voltage applied between the first and

second internal electrodes and external electrodes which are formed on two side surfaces of the multilayer body one of which is connected to the first internal electrode and the other of which is connected to the second internal electrode, characterized in that:

each external electrode is composed of three or more layers including a first layer in contact with the side surface of the multilayer body and a second layer formed on the first layer".

However, this technical feature is disclosed in the above prior art document. Therefore, considering the specific forms of the inventions of claim 1-6, 12-22, the claims of the international application contains 7 inventions: the inventions of claims 1-2; the inventions of claims 3, 5; the invention of claim 4; the invention of claim 6; the inventions of claims 12-19; the inventions of claims 20, 21; and invention of claim 22.

Consequently, this international application contains 9 inventions not satisfying requirement of unity of invention.

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L41/083, F02M51/00, 51/06, H01L41/22, H02N2/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L41/083, F02M51/00, 51/06, H01L41/22, H02N2/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名、及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	日本国実用新案登録出願 5-51227 号(日本国実用新案登録出願公開 7-22557 号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を記録した CD-ROM (住友金属工業株式会社), 1995.04.21, 段落【0024】、【図3】(ファミリーなし)	1-2

「C」欄の続きにも文献が列挙されている。

「」パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

20.06.2005

## 国際調査報告の発送日

05.7.2005

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

國島 明弘

4M 3238

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

## 第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT第17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲\_\_\_\_\_は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求の範囲\_\_\_\_\_は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求の範囲\_\_\_\_\_は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 請求の範囲 1・2

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲に記載されている一群の発明が单一性の要件を満たすには、その一群の発明を单一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であり、請求の範囲 1-25 に記載されている一群の発明は、「積層型圧電素子」であるという事項でのみ連関していると認める。

しかしながら、この事項は先行技術文献 JP 7-22557 U (住友金属工業株式会社) 1995. 04. 21, 【0024】、【図3】に記載されているため、特別な技術的特徴とはなり得ない。

そうすると、請求の範囲 1-25 に記載されている一群の発明の間には、单一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存しないこととなる。

そのため、請求の範囲 1-25 に記載されている一群の発明が発明の单一性の要件を満たしていないことは明らかである。

そして、独立請求の範囲に記載されている発明の特定の態様からすると、この国際出願の請求の範囲には、請求の範囲 1-6, 12-22 と、請求の範囲 7-11 と、請求の範囲 23-25 とに区分される 3 群の発明が記載されている。

さらに、請求の範囲 1-6, 12-22 について单一性の検討を行う。

請求の範囲 1-6, 12-22 に記載されている一群の発明は、「少なくとも 1 つの圧電体と第 1 及び第 2 の内部電極からなる複数の内部電極とが交互に積層されてなる活性部を有し、前記第 1 の内部電極と前記第 2 の内部電極の間に印加される電圧に対応して前記活性部が伸縮する積層体と、

前記積層体の 2 つの側面にそれぞれ形成され、その一方が前記前記第 1 の内部電極に接続され、他方が前記第 2 の内部電極に接続されている外部電極とを有し、

前記各外部電極は、前記積層体の側面に接して形成された第 1 層と該第 1 層上に形成された第 2 層とを含む 3 層以上の層を有してなることを特徴とする積層型圧電素子」であるという事項でのみ連関していると認める。

しかしながら、この事項は上記先行技術文献に記載されているため、請求の範囲 1-6, 12-22 に記載されている発明の特定の態様からすると、この国際出願の請求の範囲には、請求の範囲 1-2 と、請求の範囲 3, 5 と、請求の範囲 4 と、請求の範囲 6 と、請求の範囲 12-19 と、請求の範囲 20, 21 と、請求の範囲 22 とに区分される 7 個の発明が記載されている。

したがって、この国際出願は、発明の单一性の要件を満たさない 9 個の発明を含むものである。